


PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 10/06, 4/642, C07F 17/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/44799</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. August 2000 (03.08.00)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00471</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 2000 (22.01.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 03 306.4 28. Januar 1999 (28.01.99) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse 3, D-60486 Frankfurt (DE). KRATZER, Roland [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 20, D-65830 Kriftel (DE). WINTER, Andreas [DE/DE]; Taunusblick 10, D-61479 Glashütten (DE). FRAAUE, Volker [DE/DE]; Rüsterstrasse 15, D-60325 Frankfurt (DE). BREKNER, Michael-Joachim [DE/DE]; Geisenheimerstr. 90, D-60529 Frankfurt (DE). OBERHOFF, Markus [DE/DE]; Taunusstr. 15, D-55118 Mainz (DE).</p> <p>(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00471</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 2000 (22.01.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 03 306.4 28. Januar 1999 (28.01.99) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse 3, D-60486 Frankfurt (DE). KRATZER, Roland [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 20, D-65830 Kriftel (DE). WINTER, Andreas [DE/DE]; Taunusblick 10, D-61479 Glashütten (DE). FRAAUE, Volker [DE/DE]; Rüsterstrasse 15, D-60325 Frankfurt (DE). BREKNER, Michael-Joachim [DE/DE]; Geisenheimerstr. 90, D-60529 Frankfurt (DE). OBERHOFF, Markus [DE/DE]; Taunusstr. 15, D-55118 Mainz (DE).</p> <p>(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00471</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 2000 (22.01.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 03 306.4 28. Januar 1999 (28.01.99) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse 3, D-60486 Frankfurt (DE). KRATZER, Roland [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 20, D-65830 Kriftel (DE). WINTER, Andreas [DE/DE]; Taunusblick 10, D-61479 Glashütten (DE). FRAAUE, Volker [DE/DE]; Rüsterstrasse 15, D-60325 Frankfurt (DE). BREKNER, Michael-Joachim [DE/DE]; Geisenheimerstr. 90, D-60529 Frankfurt (DE). OBERHOFF, Markus [DE/DE]; Taunusstr. 15, D-55118 Mainz (DE).</p> <p>(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: ORGANOMETAL COMPOUND, CATALYST SYSTEM CONTAINING SAID ORGANOMETAL COMPOUND AND ITS USE</p> <p>(54) Bezeichnung: ORGANOMETALLVERBINDUNG, KATALYSATORSYSTEM ENTHALTEND DIESE ORGANOMETALLVERBINDUNG UND SEINE VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to specifically substituted metallocenes and to corresponding highly active supported catalyst systems. According to the invention, said catalyst systems are used for olefin polymerization. The invention also relates to a method for producing said systems and to polymers produced with said supported catalyst systems.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft speziell substituierte Metallocene und entsprechende hochaktive geträgerte Katalysatorsysteme, die vorteilhaft bei der Olefinpolymerisation eingesetzt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Polymere, die mit den geträgerten Katalysatorsystemen hergestellt werden.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Organometallverbindung, Katalysatorsystem enthaltend diese Organometallverbindung und seine Verwendung.

5 Beschreibung

- Die vorliegende Erfindung betrifft speziell substituierte Metallocene und entsprechende hochaktive geträgerte Katalysatorsysteme, die vorteilhaft bei der Olefinpolymerisation eingesetzt werden
10 können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Polymere, die mit den geträgerten Katalysatorsystemen hergestellt werden. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von löslichen, homogenen Katalysatorsystemen, bestehend aus einer Übergangsmetallkomponente vom Typ eines Metallocens und einer Cokatalysator-Komponente vom Typ eines Aluminoxans, einer Lewis-Säure
15 oder einer ionischen Verbindung sind bekannt. Diese Katalysatoren liefern bei hoher Aktivität Polymere und Copolymere mit enger Molmassenverteilung.
- 20 Bei Polymerisationsverfahren mit löslichen, homogenen Katalysatorsystemen bilden sich starke Beläge an Reaktorwänden und Rührer aus, wenn das Polymer als Feststoff anfällt. Diese Beläge entstehen immer dann durch Agglomeration der Polymerpartikel, wenn Metallocen und/oder Cokatalysator gelöst in der
25 Suspension vorliegen. Derartige Beläge in den Reaktorsystemen müssen regelmäßig entfernt werden, da diese rasch erhebliche Stärken erreichen, eine hohe Festigkeit besitzen und den Wärmeaustausch zum Kühlmedium verhindern. Industriell in modernen Polymerisationsverfahren, beispielsweise in flüssigem Monomer
30 oder in der Gasphase, sind solche homogenen Katalysatorsysteme nicht einsetzbar.

- Zur Vermeidung von Belagsbildung im Reaktor sind geträgerte Katalysatorsysteme vorgeschlagen worden, bei denen das Metallocen
35 und/oder die als Cokatalysator dienende Aluminiumverbindung auf einem anorganischen Trägermaterial fixiert werden.

- Aus EP-A 0 576 970, EP-A 0 659 756 und EP-A 0 659 757 sind Metallocene und entsprechende geträgerte Katalysatorsysteme be-
40 kannt.

Zur Absenkung von Katalysatorrestgehalten im Polymer und aus Kostengründen ist eine Verbesserung der Katalysatoraktivitäten wünschenswert.

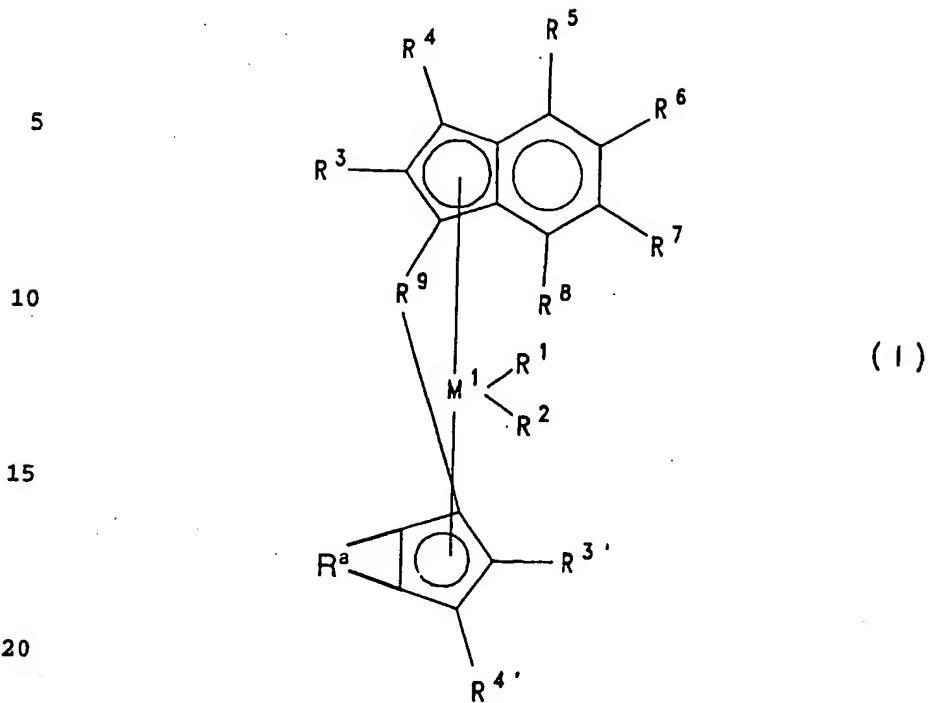
Durch eine Erhöhung der Beladung des Trägers mit Wirksubstanzen (Metallocenkomponente(n), Cokatalysator(en) und gegebenenfalls Additive) lassen sich die Katalysatoraktivitäten erhöhen, gleichzeitig neigen solche Katalysatoren aber zu starker Belagsbildung und sind industriell nicht einsetzbar.

Es bestand somit die Aufgabe, spezielle Metallocene sowie geträgerte Metallocenkatalysatorsysteme bereitzustellen, die auch bei hoher Katalysatoraktivität, entsprechend hoher Belegung mit Wirksubstanzen, unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen eine belagsfreie Polymerisation ermöglichen und Polymere mit hohem Schmelzpunkt und hoher Molmasse liefern.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch ein speziell substituiertes Metallocen, ein geträgertes Katalysatorsystem, das mindestens ein speziell substituiertes Metallocen, mindestens einen Cokatalysator, mindestens einen Träger und gegebenenfalls mindestens eine weitere Additivkomponente enthält, gelöst.

Das Katalysatorsystem wird erfindungsgemäß hergestellt, indem mindestens ein speziell substituiertes Metallocen, mindestens ein Cokatalysator und mindestens ein Träger und gegebenenfalls mindestens eine weitere Additivkomponente gemischt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Metallocen, welches auch als Metallocenkomponente im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem eingesetzt wird, handelt es sich um eine Verbindung der nachstehenden Formel I



25 worin

M^1 ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

30 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine NR^{12}_2 -Gruppe, wobei R^{12} eine C_1 bis C_{10} -Alkylgruppe oder C_6 bis C_{14} -Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,

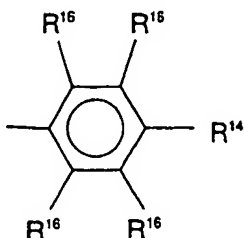
35 R^3 , R^4 , R^6 , R^7 und R^8 sowie $R^{3'}$ und $R^{4'}$

40 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die teilhalogeniert, halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine $Si(R^{13})_3$ -, $N(R^{13})_2$ -, SR^{13} - oder OR^{13} -Gruppe bedeuten, mit R^{13} in der Bedeutung von R^4 , mit der Maßgabe, daß R^3 von Wasserstoff verschieden ist, $R^{3'}$ und $R^{4'}$ auch cyclisch verbunden sein können, und

45

R⁵ eine C₆ bis C₄₀ -Arylgruppe die in para-Position zur Bindungs-
stelle an den Indenylring einen Substituenten R¹⁴ trägt, be-
deutet,

5



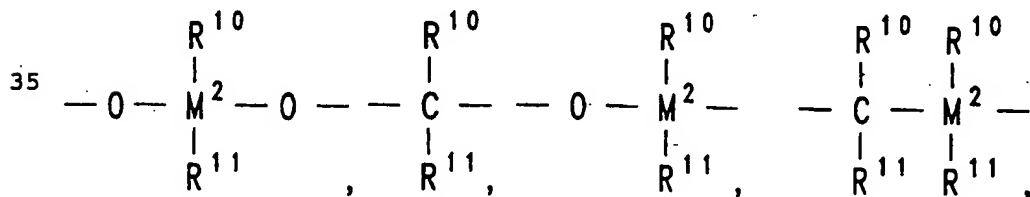
10

wobei

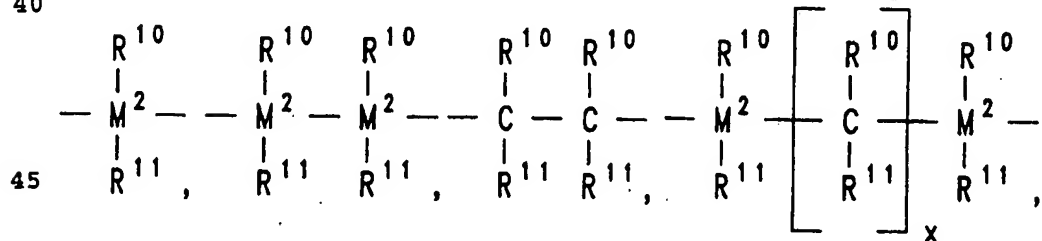
15 R¹⁴ ein Halogenatom F, Cl oder Br, ein C₁ bis C₂₀-Alkylrest, ein
C₂ bis C₂₀-Alkenylrest, ein C₆ bis C₂₄-Arylrest, ein C₇ bis
C₄₀-Arylalkylrest, ein C₇ bis C₄₀-Alkylarylrest, ein C₈ bis
C₄₀-Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit
Fluor, Chlor oder Brom halogeniert oder teilhalogeniert sein
20 können, -N(R¹⁵)₂, -P(R¹⁵)₂, -SR¹⁵, -OR¹⁵, -Si(R¹⁵)₃,
-[N(R¹⁵)₃]⁺ oder -[P(R¹⁵)₃]⁺ bedeutet mit R¹⁵ in der Bedeutung
von R⁴, die Reste R¹⁶ trotz gleicher Indizierung gleich oder
verschieden sein können und die Bedeutung von R¹⁴ oder Wasser-
stoff haben und jeweils benachbarte Reste R¹⁶ auch cyclisch
25 verbunden sein können, oder einer oder mehrere der Reste R¹⁶
bilden mit den Resten R⁶ oder R⁴ und/oder R¹⁴ eine cyclische
Verknüpfung, mit der Maßgabe, daß R¹⁴ auch Wasserstoff sein
kann, wenn mindestens einer der Reste R¹⁶ von Wasserstoff
verschieden ist,

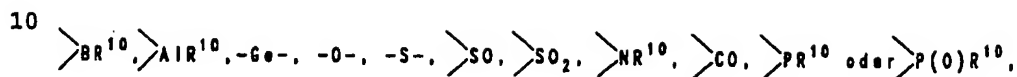
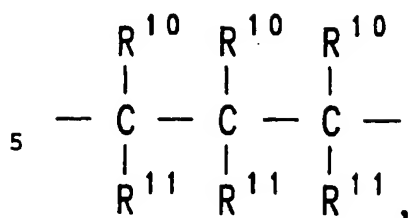
30

R⁹ bedeutet eine Verbrückung



40





wobei

15 R^{10} , R^{11} auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -heteroatomhaltige Kohlenwasserstoff-Gruppe oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, wie eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkyl-, eine
 20 C_1 - C_{10} -Alkoxy-, eine C_6 - C_{14} -Aryl-, eine C_6 - C_{10} -Fluoraryl-, eine C_6 - C_{10} -Aryloxy-, eine C_2 - C_{10} -Alkenyl-, eine C_7 - C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7 - C_{40} -Alkylaryl-, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine $-N(R^{17})_2$, $-P(R^{17})_2$, $-SR^{17}$, $-OR^{17}$, $-SiR_3^{17}$, $-[N(R^{17})_3]^+$ oder $-[P(R^{17})_3]^+$ bedeuten mit
 25 R^{17} in der Bedeutung von R^4 , oder R^{10} und R^{11} bilden jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe,

x bedeutet eine ganze Zahl von 0 bis 18,

30

M^2 bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn, und unter heteroatomhaltigen Kohlenwasserstoffgruppen sind Kohlenwasserstoffe zu verstehen, die mindestens ein Element der Gruppen 13 bis 16 des Periodensystems der Elemente enthalten.

35

R^9 kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.

R^a bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, die auch mit einem oder mehreren Resten in der Bedeutung von R^3 substituiert sein können, wobei der Rest R^a als solcher mindestens ein Heteroatom aus den Gruppen 13, 14, 15 oder 16 des Periodensystems der Elemente enthält.

45

In der vorstehenden Bedeutung R^a bedeutet dies, daß das Heteroatom in dem Ringsystem als solches eingebaut vorliegt. Sollte das Ringsystem bereits mindestens ein Heteroatom beinhalten, so können auch ein oder mehrere Reste R^3 ein Heteroatom enthalten.

5

Die den Verbindungen der Formel I entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl-analoga sind ebenfalls von Bedeutung.

In Formel I gilt bevorzugt, daß

10

M^1 Zirkonium, Hafnium oder Titan ist,

R^1 und R^2 gleich sind und für Methyl, Dimethylamid, Dibenzyl oder Chlor stehen,

15

R^3 und $R^{3'}$ gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoffgruppe, die teilhalogeniert, halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten,

20

R^9 $R^{10}R^{11}Si=$, $R^{10}R^{11}Ge=$, $R^{10}R^{11}C=$ oder $-(R^{10}R^{11}C-CR^{10}R^{11})-$ bedeutet, wobei R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl bedeuten,

25

R^5 eine C_6 bis C_{20} -Arylgruppe bedeutet, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R^{14} trägt, und R^{14} ein C_1 bis C_{10} -Alkylrest, ein C_2 bis C_{10} -Alkenylrest, ein C_6 bis C_{18} -Arylrest, ein C_7 bis C_{20} -Arylalkylrest, ein C_7 bis C_{20} -Alkylarylrest, ein C_8 bis C_{20} -Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, $-N(R^{15})_2$, $-P(R^{15})_2$, $-SR^{15}$, $-Si(R^{15})_3$, $-[N(R^{15})_3]^+$ oder $-[P(R^{15})_3]^+$ bedeuten, mit R^{15} in der Bedeutung von R^4 , und die Reste R^{16} gleich oder verschieden sind und Fluor, Chlor, Wasserstoff, einen C_1 bis C_{10} -Alkylrest, der auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein kann, einen C_6 bis C_{18} -Arylrest oder einen C_2 bis C_{10} -Alkenylrest bedeuten, oder benachbarte Reste R^{16} cyclisch verbunden sind.

30

35

40

R^a bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen die auch mit Resten in der Bedeutung von R^3 substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe B, Al, Si, Sn, N, P, O oder S enthält.

45

In Formel I gilt ganz besonders bevorzugt, daß

M¹ Zirkonium ist,

5 R¹ und R² gleich sind und für Methyl oder Chlor stehen,

R³ und R^{3'} gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, 10 C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten,

R⁹ R¹⁰R¹¹Si=, R¹⁰R¹¹C= oder -(R¹⁰R¹¹C-CR¹⁰R¹¹)- ist, worin R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl, 15 Methyl oder Ethyl bedeuten, die Reste, R⁴, R⁶, R⁷ und R⁸ sowie R^{4'} Wasserstoff sind,

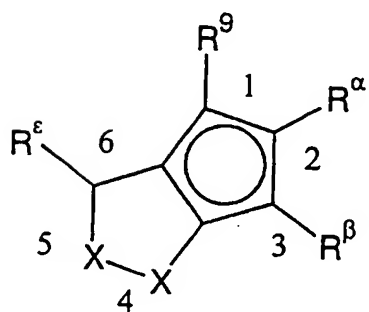
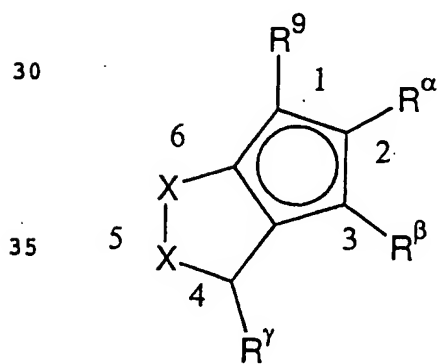
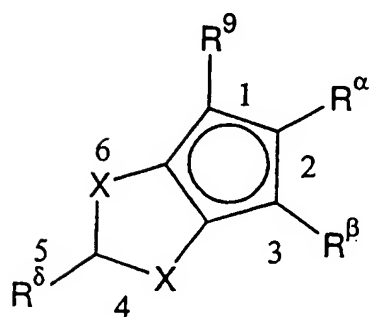
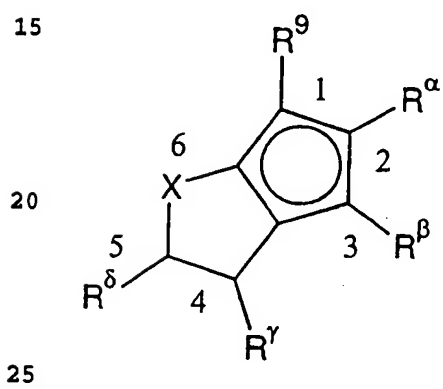
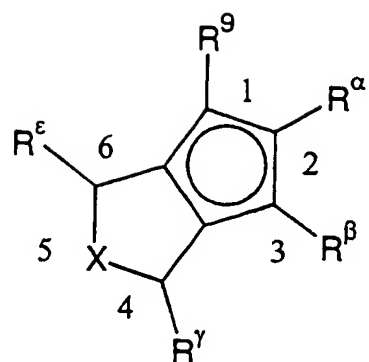
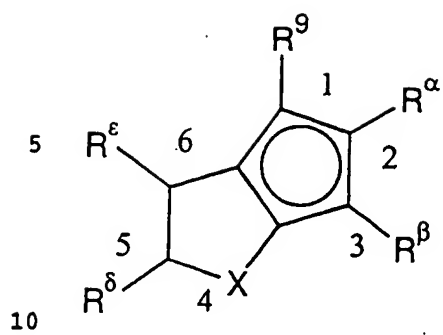
R⁵ eine C₆ bis C₂₀-Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenyl-Gruppe bedeuten, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen 20 Substituenten R¹⁴ trägt, wobei R¹⁴ ein Si(R¹⁵)₃-Rest, mit R¹⁵ in der Bedeutung von R⁴, oder ein linearer C₁ bis C₁₀-Alkylrest, ein verzweigter C₃ bis C₁₀-Alkylrest, ein C₂ bis C₁₀-Alkenylrest oder ein verzweigter C₇ bis C₂₀-Alkylarylrest 25 ist, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, und

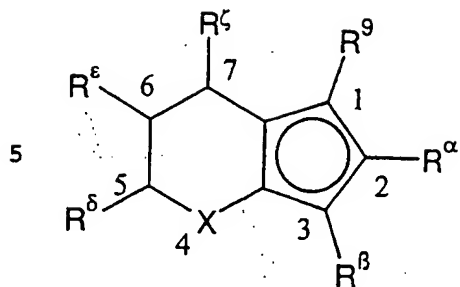
R^a eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, die auch mit Resten in der Bedeutung von R³ substituiert sein kann, und die mindestens ein 30 Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, P, O oder S enthält.

Das Fragment R^a bildet zusammen mit dem Cyclopentadienyl-Grundkörper, an den es gebunden ist ganz besonders bevorzugt folgende Molekülfragmente der Formel I (in den Molekülfragmenten wurde aus 35 Gründen der Übersichtlichkeit in den heteroatomhaltigen Ringen auf das Einzeichnen der Wasserstoffatome verzichtet. Es wurden nur Reste R berücksichtigt und indiziert, die auch von Wasserstoff verschieden sein können):

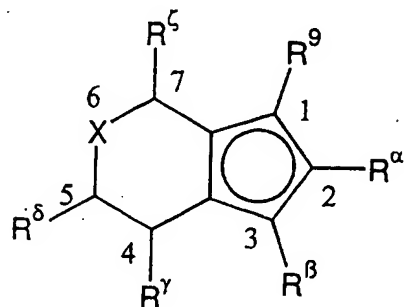
40

45

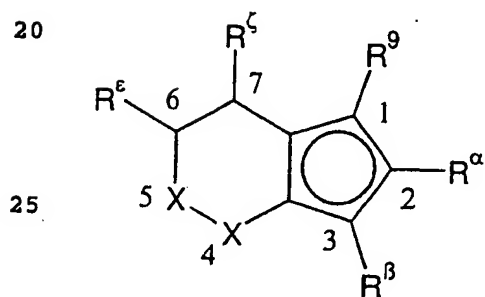




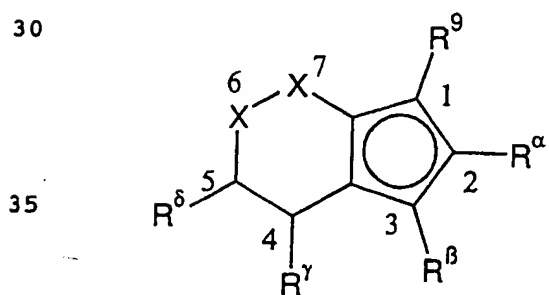
10



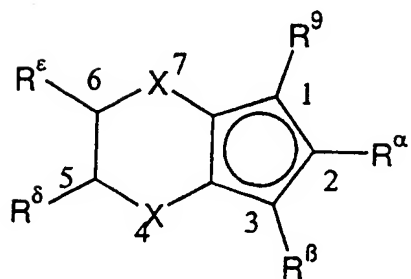
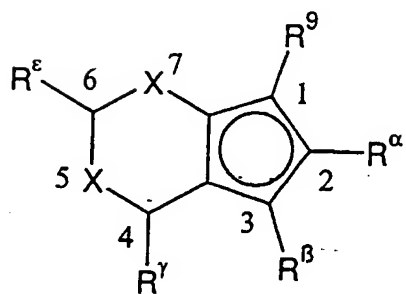
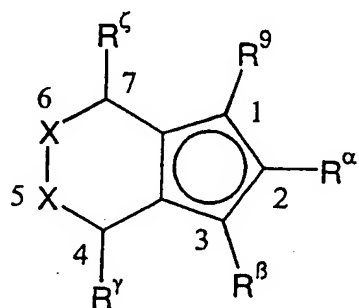
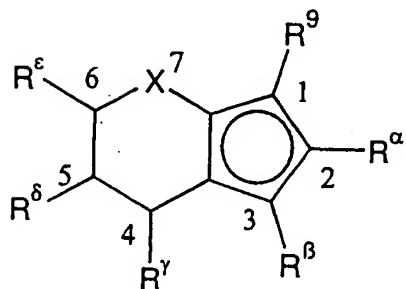
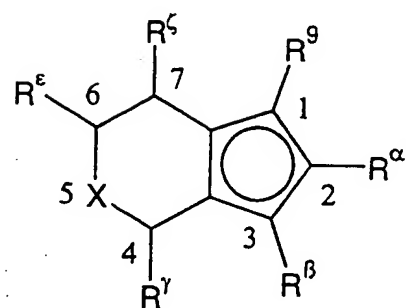
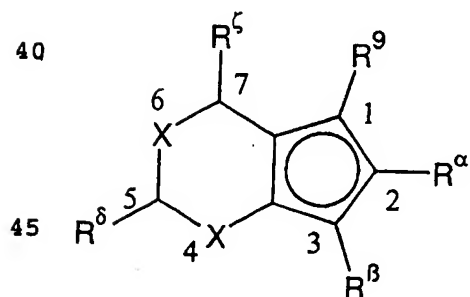
20



30



40



Wobei die Heteroatomfunktionen X gleich oder verschieden sind und die Bedeutung NR^{λ} , PR^{λ} , N, O oder S haben, die Reste R^{δ} , R^{ϵ} , R^{ζ} und R^{λ} Wasserstoff sind oder die Bedeutung von R^3 haben, die Reste R^{α} die Bedeutung von $R^{3'}$ und die Reste R^{β} die Bedeutung von $R^{4'}$ haben.

Beispiele für bevorzugte Metallocenkomponenten des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind Kombinationen folgender Molekülfragmente der Verbindung I:

10

$M^1R^1R^2$: $ZrCl_2$, $Zr(CH_3)_2$,

R^3 , $R^{3'}$: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl, s-Butyl,

15

R^4 , R^8 , $R^{4'}$: Wasserstoff

R^6 , R^7 : Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl,

20 R^5 : p-methyl-phenyl, p-ethyl-phenyl, p-n-propyl-phenyl, p-Isopropyl-phenyl, p-n-Butyl-phenyl, p-tert.-Butyl-phenyl, p-s-butyl-phenyl, p-Pentyl-phenyl, p-Hexyl-phenyl, p-Cyclohexyl-phenyl, p-Trimethylsilyl-phenyl, p-Adamantyl-phenyl, p-(F_3C)₃C-phenyl,

25

R^9 : Dimethylsilandiyl, Phenyl(methyl)silandiyl, Diphenylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethyliden, Phenyl(methyl)methyliden, 30 Diphenylmethyliden,

R^a : 2-Alkyl-4-azapentalene, 2-Alkyl-5-azapentalene, 2-Alkyl-6-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-5-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-6-azapentalene, 35 2,5-Dialkyl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-6-azapentalene, 2,5-Dialkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-N-aryl-6-azapentalene, 2-Alkyl-4-phosphapentalene, 2-Alkyl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-6-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-4-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-6-phosphapentalene, 40 2,5-Dialkyl-4-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-4-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-6-phosphapentalene, 2-Alkyl-4-thiapentalene, 2-Alkyl-5-thiapentalene, 2-Alkyl-6-thiapentalene, 2,5-Dialkyl-4-thiapentalene, 45 2,5-Dialkyl-6-thiapentalene, 2-Alkyl-4-oxapentalene,

2-Alkyl-5-oxapentalene, 2-Alkyl-6-oxapentalene,
2,5-Dialkyl-4-oxapentalene oder 2,5-Dialkyl-6-oxapentalene.

Konkrete Beispiele für bevorzugte Metallocenkomponenten des
5 erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind somit folgende
Verbindungen I:

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapenta-
- 15 len) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapenta-
- len) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapenta-
- len) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta-
- 25 len) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta-
- len) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
35 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
30 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapenta-
- 10 len) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclo-
- 20 hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohe-
- 30 xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-
- 40 thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta-
- 10 len) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapentalen) (2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-n-butyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Ethyliden(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen) (2-n-propyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylgermyldiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Methylethyliden (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2,6-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(6'-tert-butyl-naphthyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 5 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-phosphapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 10 butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methyliden (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 15 Dimethylmethyliden (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid.
 20

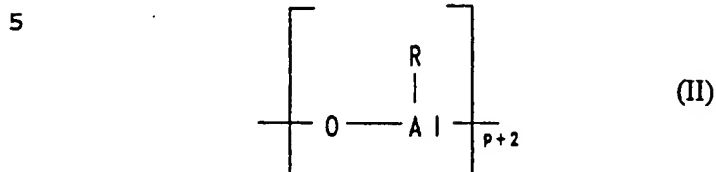
Weitere konkrete Beispiele für bevorzugte Metallocen-Komponenten sind ferner die entsprechenden in 2- und/oder in 2,5-Position mit
 25 Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl und s-Butyl substituierten Homologen der vorstehend genannten Verbindungen.

In den Polymerisationen kann das Metallocene der Formel I als Isomerengemisch oder als eines der möglichen racemischen Isomere
 30 in reiner oder angereicherter Form eingesetzt werden.
 Mögliche Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel I sind beispielsweise in Journal of Organometallic Chemistry 288 (1985) 63 - 67 und in den dort zitierten Dokumenten, sowie in WO 98/22486, EPA 0 659 757 oder EP 0 576 970 prinzipiell beschrieben.
 35

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen Cokatalysator.

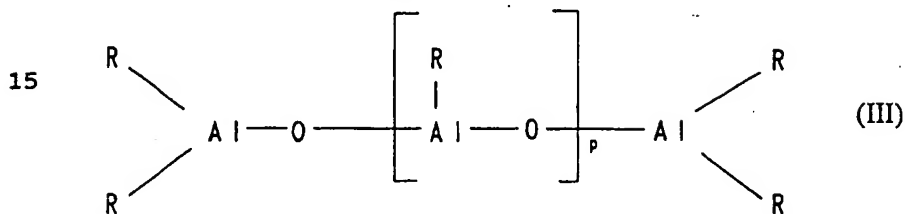
40 Die Cokatalysatorkomponente, die erfindungsgemäß im Katalysatorsystem enthalten sein kann, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Aluminoxane können z.B. cyclisch wie in Formel II



10

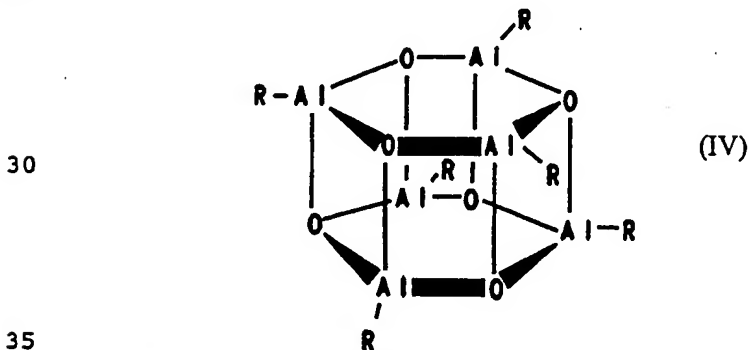
oder linear wie in Formel III



mit $p = 0$ bis 100,

oder vom Cluster-Typ wie in Formel IV sein,

25



wie sie in neuerer Literatur beschrieben werden; vgl. JACS 117 (1995), 6465-74 beziehungsweise Organometallics 13(1994), 2957-2969.

40

Die Reste R in den Formeln (II), (III) oder (IV) können gleich oder verschieden sein und eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 45 10 bis 35 bedeuten.

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z. B. Toluol) umgesetzt wird.

15 Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

20

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

25

Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die C_1 - C_{20} -kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Halogenalkyl, wie z.B. Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder Halogenaryl, wie Phenyl, Toly, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl, 3,5-Difluorophenyl, Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl, 3,4,5-Trifluorophenyl und 3,5 Di(trifluoromethyl)phenyl.

35 Bevorzugte Lewis-Säuren sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trifluoroboran, Triphenylboran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(tolyl)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran und/oder

40 Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran. Insbesondere bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

Als ionische Cokatalysatoren werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie beispielsweise Tetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tetraphenylborate, SbF_6^- , CF_3SO_3^- oder ClO_4^- . Als kationisches Gegenion werden

Lewis-Basen wie z.B. Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Methyl-diphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, 5 Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen und Triphenylcarbenium eingesetzt.

Beispiele für solche erfindungsgemäßen ionischen Verbindungen sind .

- 10 Triethylammoniumtetra(phenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,
Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat,
Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,
Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,
- 15 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,
Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,
Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,
N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
- 20 N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- 25 Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
- 30 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,
Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,
Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder
Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.
- 35 Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
und/oder
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und mindestens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-Verbindungen wie z.B.

- 45 7,8-Dicarbaundecaboran(13),
Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran,
Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbanonaboran,

- Tri (butyl) ammoniumundecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat,
4-Carbanonaboran (14) Bis (tri (butyl) ammonium) nonaborat,
Bis (tri (butyl) ammonium) undecaborat,
Bis (tri (butyl) ammonium) dodecaborat,
5 Bis (tri (butyl) ammonium) decachlorodecaborat,
Tri (butyl) ammonium-1-carbadecaborate,
Tri (butyl) ammonium-1-carbadodecaborate,
Tri (butyl) ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,
Tri (butyl) ammoniumbis (nonahydrid-1,3-dicarbonnonaborat) cobal-
10 tate (III),
Tri (butyl) ammoniumbis (undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat) fer-
rat (III)

von Bedeutung.

- 15 Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems
kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Fest-
stoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorgani-
sche Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).
- 20 Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4,
5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele
für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid,
Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und ent-
25 sprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein
oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden
Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, ZrO₂, TiO₂ oder
B₂O₃, um nur einige zu nennen.
- 30 Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Ober-
fläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Be-
reich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1
bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen
Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m²/g, einem Porenvolumen im
35 Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikel-
größe im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Trä-
ger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400
m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und
einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.
- 40 Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen
Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine
Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben.
Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als
45 Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfeh-
lenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des
Trägermaterials kann unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung

- (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000°C, vorzugsweise zwischen 200 und 800°C. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägersoberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.
- 10 Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder
- 15 auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische
- 20 Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Methylaluminoxan, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtig-
- 25 keitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol.
- 30 Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 0 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 20 und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Träger-
- 35 material durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.
- 40 Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen be-
- 45 freit werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann auch definitionsgemäß mehr als ein Metallocen enthalten. In diesem Fall werden entweder zwei oder mehr der erfindungsgemäßen Metallocene der Formel I verwendet, oder mindestens ein erfindungsgemäßes Metallocen der Formel I und mindestens ein weiteres Metallocen. In diesem Zusammenhang verwendbare Metallocene sind beispielsweise in EP-A-0 485 821, DE 195 44 828 A1 oder EP-A-0 576 970 beschrieben. Bevorzugt handelt es sich dabei um verbrückte Bisindenyl-Metallocene, die am Indenylliganden in 2- ; 2,4- ; 2,5- ; 2,4,5- ; 2,4,6- ; 10 2,4,7-; 2,4,5,6- oder 2,5,6-Stellung substituiert sind.

Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird beispielsweise mindestens eine der oben beschriebenen Metallocen-Komponenten der Formel I in einem geeigneten Lösemittel mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente in Kontakt gebracht, wobei 15 bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösemittel entfernt und das resultierende geträgerte Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes 25 Pulver erhalten.

Ein mögliches Verfahren zur Darstellung eines frei fließenden und gegebenenfalls vorpolymerisierten geträgerten Katalysatorsystems umfaßt die folgenden Schritte:

30

- a) Herstellung einer Metallocen-/Cokatalysator-Mischung in einem geeigneten Löse- oder Suspensionsmittel, wobei mindestens eine Metallocen-Komponente eine der zuvor beschriebenen Strukturen der Formel I besitzt.
- 35 b) Aufbringen der Metallocen-/Cokatalysator-Mischung auf einen porösen, bevorzugt anorganischen dehydratisierten Träger
- c) Entfernen des Hauptanteils an Lösemittel von der resultierenden Mischung
- d) Isolierung des geträgerten Katalysatorsystems
- 40 e) Gegebenenfalls eine Vorpolymerisation des erhaltenen geträgerten Katalysatorsystems mit einem oder mehreren olefinischen Monomer(en), um ein vorpolymerisiertes geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten.

45

Die Verfahrensschritte a) und b) können auch zusammengefaßt sein, wobei

- alle möglichen Permutationen der Zugabereihenfolge der
5 Katalysatorkomponenten möglich sind. Darüber hinaus ist es auch möglich, die Komponenten gleichzeitig zu vermischen.

- Bevorzugte Lösemittel für die Herstellung der Metallocen-/Cokatalysator-Mischung sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoff-
10 gemische, die bei der gewählten Reaktionstemperatur flüssig sind und in denen sich die Einzelkomponenten bevorzugt lösen. Die Löslichkeit der Einzelkomponenten ist aber keine Voraussetzung, wenn sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt aus Metallocen- und Cokatalysatorkomponenten in dem gewählten Lösemittel löslich ist.
15 Beispiele für geeignete Lösemittel umfassen Alkane wie Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, und Nonan; Cycloalkane wie Cyclopentan und Cyclohexan; und Aromaten wie Benzol, Toluol. Ethylbenzol und Diethylbenzol. Ganz besonders bevorzugt ist Toluol.

- 20 Die bei der Präparation des geträgerten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Aluminoxan und Metallocen können über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall im Metallocen von 10
25 : 1 bis 1000 : 1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50 : 1 bis 500 : 1.

- Im Fall von Methylaluminoxan werden bevorzugt 30 %ige toluolische Lösungen eingesetzt; die Verwendung von 10 %igen Lösungen ist
30 aber auch möglich.

- Zur Voraktivierung kann das Metallocen in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Aluminoxans in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst werden. Es ist auch möglich, das Metallocen getrennt in
35 einem geeigneten Lösemittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Aluminoxan-Lösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol verwendet. Bei Verwendung mehrerer Metallocene kann der Lösungsvorgang getrennt oder mit den zuvor gemischten Metallocenen durchgeführt werden. Die Voraktivierungszeit kann 1 Minute
40 bis 200 Stunden betragen. Die Voraktivierung kann bei Raumtemperatur (20 °C) stattfinden. Die Anwendung höherer Temperaturen kann im Einzelfall die erforderliche Dauer der Voraktivierung verkürzen und eine zusätzliche Aktivitätssteigerung bewirken. Höhere Temperatur bedeutet in diesem Fall ein Bereich zwischen 20 und
45 150 °C.

- Die voraktivierte(n) Lösung(en) bzw. das/die Metallocen-/Cokatalysator-Gemisch(e) kann/können anschließend mit einem inerten Trägermaterial, bevorzugt Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als Suspension in einem der oben genannten Löse-
- 5 mittel vorliegt, vereinigt werden. Bevorzugt wird das Trägermaterial als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei beliebig. Bei Verwendung mehrerer Lösungen bzw. Metallocen/Cokatalysator-Gemischen kann zwischen den einzelnen Zugabeschritten auch eine Zwischentrocknung erfolgen (sequentielle
- 10 Trägerung). Die voraktivierte(n) Metallocen-Cokatalysator-Lösung(en) bzw. das/die Metallocen-Cokatalysatorgemisch(e) kann/können zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte(n) Lösung(n) eingetragen werden.
- 15 Das Volumen (bzw. die Summe der Einzelvolumina) der voraktivierten Lösung(en) bzw. der/des Metallocen-Cokatalysatorgemische(s) kann 100 % des Gesamtporenvolumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100 % des Gesamtporenvolumens betragen.
- 20 Die Temperatur, bei der die voraktivierte(n) Lösung(en) bzw. das/die Metallocen-Cokatalysatorgemisch(e) mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird/werden, kann im Bereich zwischen 0 und 100°C variieren. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch
- 25 möglich.
- Bei Verwendung mehrerer Metallocene ist bevorzugt, zuerst die Lösung(en) des/der nicht erfindungsgemäßen Metallocens/Metallocene auf den Träger aufzubringen und dann die Lösung(en) des/der
- 30 erfindungsgemäßen Metallocens/Metallocene aufzubringen.
- Anschließend wird das Lösemittel oder Lösemittelgemisch vollständig oder zum größten Teil vom geträgerten Katalysatorsystem entfernt, wobei die Mischung gerührt und gegebenenfalls auch erhitzt
- 35 werden kann. Bevorzugt wird sowohl der sichtbare Anteil des Lösemittels als auch der Anteil in den Poren des Trägermaterials entfernt. Das Entfernen des Lösemittels kann in konventioneller Art und Weise unter Anwendung von Vakuum und/oder Spülen mit Inertgas erfolgen. Beim Trocknungsvorgang kann die Mischung erwärmt werden,
- 40 bis das freie Lösemittel entfernt worden ist, was üblicherweise 1 bis 3 Stunden bei einer vorzugsweise gewählten Temperatur zwischen 30 und 60 °C erfordert. Das freie Lösemittel ist der sichtbare Anteil an Lösemittel in der Mischung. Unter Restlösemittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen
- 45 ist.

Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösemittels kann das geträgerte Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösemittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösemittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend kann das
5 geträgerte Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoff wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut getrocknet werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte geträgerte Katalysatorsystem
10 kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt oder vor seiner Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden. Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgerten Katalysatorsystemen ist beispielsweise in WO 94/28034 beschrieben.
15 ben.

Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins bevorzugt eines α -Olefins (beispielsweise Styrol oder Phenyl-dimethylvinylsilan) als aktivitätssteigernde Komponente oder
20 beispielsweise eines Antistatikums (wie in US-Patentanmeldung mit der Serial No. 08/365280 beschrieben) zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiv zu Metallocen beträgt dabei bevorzugt zwischen 1 : 1000 bis 1000 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 20
25 bis 20 : 1.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems,
30 enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel I. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R_m-CH=CH-R_n$ polymerisiert, worin R_m und R_n gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und R_m und R_n zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.
40

Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 40, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethyl-
45 norbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder

Propen mit Ethen und/oder mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Hexen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien, Ethyliden-norbonen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von - 60 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50 - 100°C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 100 bar.

Die Dosierung des Katalysatorsystems in das Polymerisationssystem kann in beliebiger Weise erfolgen. Bevorzugt wird das Katalysatorsystem in Form eines Pulvers, einer Suspension oder einer Paste mit angepaßter Viskosität zudosiert.

Es können auch zwei oder mehr erfindungsgemäße Katalysatorsysteme oder Mischungen aus erfindungsgemäßen/erfindungsgemäßen Katalysatorsystem(en) mit mindestens einem weiteren Katalysatorsystem in die Polymerisation getrennt oder als Mischung dosiert werden.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. einem Aluminium-, Magnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird dem Monomeren oder Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

Bei der Polymerisation kann außerdem ein Antistatikum zusammen mit oder getrennt von dem eingesetzten Katalysatorsystem in das Polymerisationssystem eindosiert werden. Der Zusatz eines Antistatikums kann auch in einem der Polymerisation nachgeordneten

Verfahrensschritt sinnvoll sein, um die Aufarbeitung des Polymers zu verbessern.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem können Polymerpulver
5 mit gleichmäßiger Kornmorphologie und ohne Feinkornanteile hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme sind hochaktiv und bei der Polymerisation treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

10

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem können Polymere, wie Polypropylen, mit außerordentlich hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten werden.

15 Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem herstellbaren Copolymere zeichnen sich durch hohe Molmassen aus. Gleichzeitig sind solche Copolymere durch Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems mit hoher Produktivität bei technisch relevanten Prozessparametern ohne Belagsbildung herstellbar.

20

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymere sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre), sowie zur Herstellung von

25 Copolymeren mit hoher Steifigkeit, Zähigkeit, Weißbrucharmut und Transparenz geeignet.

Beispiele:

30 Allgemeine Angaben:

Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle be-
35 nötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

Die eingesetzten Metallocene wurden mit ^1H -NMR, ^{13}C -NMR und IR-Spektroskopie charakterisiert.

40

Es bedeuten

PP =	Polypropylen
MC =	Metallocen
Kat =	geträgertes Katalysatorsystem
45 h =	Stunde

Komplexsynthesen

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden) und Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden) wurden analog der Ligandensynthese in WO 98/22486 aus 2-Methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden und dem entsprechenden Dimethylchlorsilandiylpentalenderivat synthetisiert.

- 10 14 mmol des Liganden wurden in 70 ml Diethylether gelöst, bei Raumtemperatur mit 10.5 ml einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt und anschließend 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 ml Hexan über eine G3-Schlenkfritte filtriert, mit 15 50 ml Hexan nachgewaschen und getrocknet (0.1 mbar, 20°C). Das Dilithiumsalz wurde bei -78°C zu einer Suspension von 3.2 g (14 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 80 ml Methylenchlorid gegeben und im Verlauf von 18 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Der Ansatz wurde über eine G3-Fritte filtriert und der Rückstand 20 portionsweise mit insgesamt 400 ml Methylenchlorid nachextrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösungsmittel weitestgehend befreit. Der ausgefallene orange-braune Niederschlag aus Methylenchlorid wurde isoliert. Der Niederschlag besteht aus racemischen Isomeren, die durch weitere Umkristallisation isoliert werden können. Der Einfachheit halber wurde in 25 den Polymerisationsbeispielen das Isomerengemisch eingesetzt.

Ausbeute Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 2,0 g (21 %)
Elementaranalyse: H 6.07 (5.71) C 62.93 (64.60) N 2.04 (2.37)
1H-NMR (C6D6), in ppm: 7.73-6.80 (m, 15H), 2.48-2.02 (m, 9H), 1.50-1.25 (m, 15H)

35 Ausbeute Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 2,3 g (27 %)
Elementaranalyse: H 5.45 (5.35) C 59.50 (57.78)
1H-NMR (C6D6) in ppm: 7.81-6.79 (m, 11H), 2.45-2.15 (m, 6H), 40 1.50-1.22 (m, 15H)

Trägerungsbeispiele und Polymerisationsbeispiele:

Beispiel 1a

45 Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

62 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid wurden bei Raumtemperatur in 4.3 cm³ (20 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung¹⁾ gelöst. Die Lösung wurde mit 3.7 cm³ Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25 °C 1 h gerührt. Diese Lösung wurde portionsweise unter Rühren zu 4 g SiO₂²⁾ gegeben und der Ansatz nach beendeter Zugabe 10 min nachgerührt. Das Verhältnis Volumen der Lösung zum Gesamtporenvolumen des Trägermaterials betrug 1.25. Anschließend wurde der Ansatz 10 innerhalb von 4 h bei 40 °C und 10⁻³ mbar getrocknet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.17 Gew% Zr und 9.7 Gew% Al enthielt.

- 1) Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA
15 2) Silica Typ MS 948, W.R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1.6 ml/g, calciniert bei 600 °C

Polymerisation:

- 20 Ein trockener 16 dm³ -Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm³ flüssigem Propen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm³ 20 %iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1 g des 25 geträgerten Metallocen-Katalysators in 20 cm³ Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 65 °C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 1 h bei 65 °C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 1.7 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 460 g/dm³. 30

Die Katalysatoraktivität betrug 1.7 kg PP/(g Kat x h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab 35 lagsfreiheit.

Beispiel 1b

Trägerung:

- 40 Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 124 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid verwendet.

Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut 45 Elementaranalyse 0.31 Gew% Zr und 9.6 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 3.1 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 462 g/dm³.

Die Katalysatoraktivität betrug 3.1 kg PP/(g Kat x h).

- 5 Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Beispiel 2a

10

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch

55 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 15 verwendet.

Es wurden 5.4 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.18 Gew% Zr und 10.1 Gew% Al enthielt.

20 Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 1.3 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 432 g/dm³.

Die Katalysatoraktivität betrug 1.3 kg PP/(g Kat x h).

- 25 Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Beispiel 2b

30

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch

110 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 35 verwendet.

Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.35 Gew% Zr und 9.4 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

- 40 Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 2.4 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 432 g/dm³.

Die Katalysatoraktivität betrug 2.4 kg PP/(g Kat x h).

Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder

- 45 Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Beispiel 3

Trägerung:

126 mg (0.17 mmol) des Metallocens rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid, wurden bei Raumtemperatur in 3.0 cm³ (14 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung¹⁾ gelöst, mit 2.5 cm³ Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25 °C 1 h gerührt (Lösung A). Parallel dazu wurden 21 mg (0.03 mmol) des Metallocens Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkonium-dichlorid bei Raumtemperatur in 1.5 cm³ (7 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung¹⁾ gelöst, mit 1.0 cm³ Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25 °C 1 h gerührt (Lösung B).

15 Lösung A wurde portionsweise unter Rühren zu 4 g SiO₂²⁾. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz 10 min nachgerührt. Anschließend wurde Lösung B ebenfalls portionsweise unter Rühren zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz ebenfalls 10 min nachgerührt. Das Verhältnis der Summe Volumen der Lösung A plus Volumen der Lösung B zum Gesamtporenvolumen des Trägermaterials betrug 1.25. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 4 h bei 40 °C und 10⁻³ mbar getrocknet. Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.36 Gew% Zr und 9.9 Gew% Al enthielt.

1) Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA

2) Silica Typ MS 948, W.R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1.6 ml/g, calciniert bei 600 °C

30

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a aufgrund der hohen Katalysatoraktivität wurde die Polymerisation nach 30 min abgebrochen.

35 Es resultierten 1.8 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 450 g/dm³.

Die Katalysatoraktivität betrug 3.6 kg PP/(g Kat x h).

Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors er-

40 gab Belagsfreiheit.

Beispiel 4

Polymerisation:

45 Ein trockener 24 dm³-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 12 dm³ flüssigem Propen, 0.25 Ndm³ Wasserstoff und 50 g Ethylen gefüllt. Als

Scavenger wurden 4 cm³ einer 20 %igen Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 5 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1 g des geträgerten Metallocen-Katalysators aus Beispiel 2b (Trägerung) in 20 cm³ Exsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 65 °C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 30 min bei 65 °C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Copolymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 1.35 kg frei fließendes, agglomeratfreies Pulver mit einer Schüttdichte von 445 g/dm³. Das Copolymer enthielt 3.5 Gew.-% statistisch eingebautes Ethylen.

Die Katalysatoraktivität betrug 2.7 kg Copolymer/(g Kat x h). Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

15

Beispiel 5

Polymerisation:

Ein trockener 24 dm³-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 12 dm³ flüssigem Propen, 0.25 Ndm³ Wasserstoff und 50 g Ethylen gefüllt. Als Scavenger wurden 4 cm³ einer 20 %igen Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 5 min bei 30°C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1 g des geträgerten Metallocen-Katalysators aus Beispiel 3 (Trägerung) in 20 cm³ Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 60 °C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 30 min bei 60 °C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Copolymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 1.4 kg frei fließendes, agglomeratfreies Pulver mit einer Schüttdichte von 430 g/dm³. Das Copolymer enthielt 3.3 Gew.-% statistisch eingebautes Ethylen.

Die Katalysatoraktivität betrug 2.8 kg Copolymer/(g Kat x h). Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

35

Beispiel 6

Polymerisation:

Ein trockener 24 dm³-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm³ flüssigem Propen und 5 Ndm³ Wasserstoff befüllt. Als Scavenger wurden 6 cm³ einer 20 %igen Triisobutylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 5 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 0.5 g des geträgerten Metallocen-Katalysators aus Beispiel 3 (Trägerung) über eine Druckschleuse mit 2 dm³ flüssigem Propen in den Reaktor gespült. Es wurde dann auf die Polymerisationstemperatur von 75 °C aufgeheizt (7.5 °C/min, in

situ Vorpolymerisation) und das Polymerisationssystem 1 h bei dieser Temperatur gehalten.

Anschließend wurde der Reaktor auf 10 bar entspannt und mit 25 bar Ethylen beaufschlagt. Der Ansatz wurde bei 60 °C 1 h weiterpolymerisiert. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Blockopolymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 3.2 kg frei fließendes, agglomeratfreies Pulver mit einer Schüttdichte von 440 g/dm³. Der in der zweiten Polymerisationsstufe hergestellte Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer) enthielt 39 Gew.-% Ethylen und zeigte eine Glasatemperatur von - 50 °C. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Vergleichsbeispiel 1a

15

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 57 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.18 Gew% Zr und 9.8 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachsartige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

Vergleichsbeispiel 1b

30

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 114 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.5 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.38 Gew% Zr und 9.4 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachsartige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

Vergleichsbeispiel 2a

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 55 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-indenyl)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid verwendet.

Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.17 Gew% Zr und 10.0 Gew% Al enthielt.

10

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 1.4 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 445 g/dm³.

15

Die Katalysatoraktivität betrug 1.4 kg PP/(g Kat x h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

20

Vergleichsbeispiel 2b

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 110 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-indenyl)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.5 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.40 Gew% Zr und 10.1 Gew% Al enthielt.

30 Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 2.5 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 400 g/dm³.

Die Katalysatoraktivität betrug 2.5 kg PP/(g Kat x h).

35 Das Polymer enthielt 9.5 Gew.-% Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors zeigte Beläge an der Reaktorwand und auf den Rührerblättern.

Vergleichsbeispiel 3a

40

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 67 mg (0.09 mmol) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.8 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.18 Gew% Zr und 9.6 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 1.7 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 475 g/dm³.

- 5 Die Katalysatoraktivität betrug 1.7 kg PP/(g Kat x h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

10 Vergleichsbeispiel 3b

Trägerung:

- Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 134 mg (0.18 mmol) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.37 Gew% Zr und 9.9 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

- 20 Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.
Es resultierten 3.2 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 440 g/dm³.
Die Katalysatoraktivität betrug 3.2 kg PP/(g Kat x h).
Das Polymer enthielt ca. 5 Gew.-% Agglomerate. Die Inspektion des
25 Reaktors zeigte Beläge an der Reaktorwand und auf den Rührerblättern.

Vergleichsbeispiel 4a

30 Trägerung:

- Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 44 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-thiapentalen)-zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.16 Gew%
35 Zr und 9.5 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

- Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachsartige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

Vergleichsbeispiel 4b

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 88 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-4-thiapentalen)zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.39 Gew% Zr und 9.7 Gew% Al enthielt.

10 Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachsartige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

15

Die in den Beispielen 1a bis 3 und den Vergleichsbeispielen bei der Trägerung eingesetzten Metallocen-Mengen, die Polymerisationsaktivitäten der Katalysatoren, die Morphologie der erhaltenen Polymere und das jeweilige Ergebnis der Belagsinspektion sind in

20 Tabelle zusammengefaßt.

Zur Beurteilung des Immobilisierungsgrades der Metallocene auf dem Trägermaterial wurde folgendes Extraktionsexperiment durchgeführt:

25

Jeweils 1g der Katalysatoren aus den Beispielen 1a, 1b und den Vergleichsbeispielen 2a, 2b, 3a und 3b wurde jeweils in 20 ml Toluol suspendiert, der Ansatz 30 min bei 50 °C gerührt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Die jeweilige Farbe des

30 Filtrats ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Das Filtrat aus Vergleichsbeispiel 2b wurde analog zu Beispiel 1a in der Polymerisation eingesetzt. Die anschließende Inspektion des Reaktors ergab einen dünnen, weißen Belag an Rührer und Reaktorwänden. Eine Probe des Belags wurde getrocknet und mittels IR-Spektroskopie untersucht. Es handelte sich um isotaktisches Polypropylen.

Die Filtrate aus den Beispielen 1a und 1b und dem Vergleichsbeispiel 2a wurden ebenfalls zur Polymerisation eingesetzt. Sie erwiesen sich als polymerisationsinaktiv, die Inspektion des Reaktors zeigte keine Beläge.

Tabelle 1

	Bei- spiel	Metall- ocen	mmol MC	kg PP/(g Kat x h)	Polymer	Belag	Fil- trat
5	1a	e.g.	0.09	1.7	Pulver	nein	farb- los
	1b	e.g.	0.18	3.1	Pulver	nein	farb- los
	2a	e.g.	0.09	1.3	Pulver	nein	
10	2b	e.g.	0.18	2.4	Pulver	nein	
	3	n.e.g. / e.g.	0.17 / 0.03	3.6	Pulver	nein	
	VB 1a	n.e.g.	0.09	nicht be- stimmt	Wachs	ja	
15	VB 1b	n.e.g.	0.18	nicht be- stimmt	Wachs	ja	
	VB 2a	n.e.g.	0.09	1.4	Pulver	nein	farb- los
	VB 2b	n.e.g.	0.18	2.5	Pulver	ja	gelb
20	VB 3a	n.e.g.	0.09	1.7	Pulver	nein	farb- los
	VB 3b	n.e.g.	0.18	3.2	Pulver	ja	gelb
	VB 4a	n.e.g.	0.09	nicht be- stimmt	Wachs	ja	
25	VB 4b	n.e.g.	0.18	nicht be- stimmt	Wachs	ja	

VB Vergleichsbeispiel

e.g. erfindungsgemäß

30 n.e.g. nicht erfindungsgemäß

35

40

45

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I,

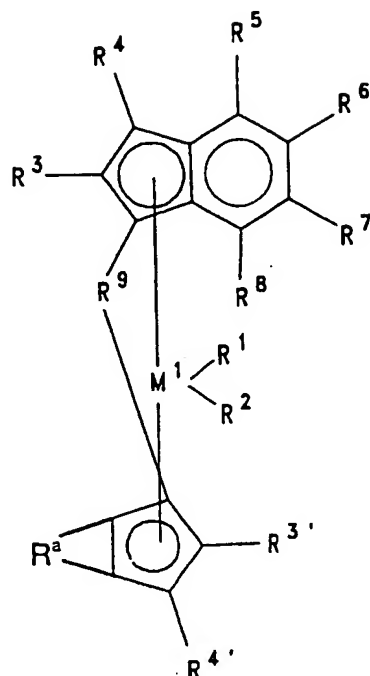
5

10

15

20

25



(I)

worin

30 M¹ ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

R¹, R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine N(R¹²)₂-Gruppe, wobei R¹² eine C₁ bis C₁₀-Alkylgruppe oder C₆ bis C₁₄-Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,

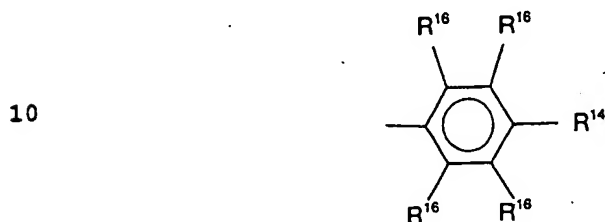
40 R³, R⁴, R⁶, R⁷, R⁸, R^{3'}, R^{4'} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die teilhalogeniert, halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, eine Si(R¹³)₃-, N(R¹³)₂-, SR¹³- oder OR¹³-Gruppe bedeuten, mit R¹³ in der Bedeutung von R⁴, mit der Maßgabe, daß R³ von Wasserstoff verschie-

45

46

den ist, $R^{3'}$ und $R^{4'}$ auch cyclisch verbunden sein können, und

- 5 R^5 eine C_6 bis C_{40} -Arylgruppe die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R^{14} trägt, bedeutet,



- 15 wobei

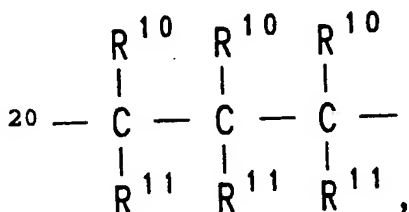
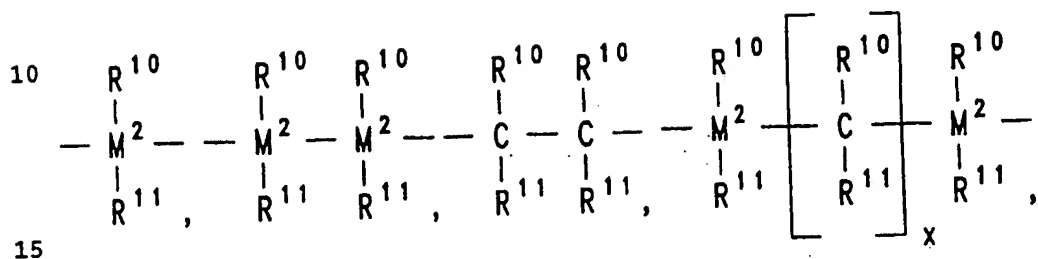
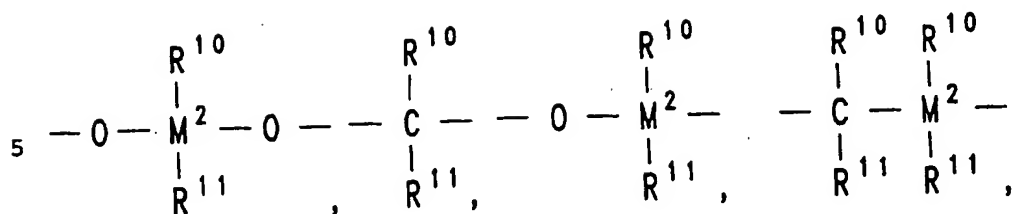
- 20 R^{14} ein Halogenatom F, Cl oder Br, ein C_1 bis C_{20} -Alkylrest, ein C_2 bis C_{20} -Alkenylrest, ein C_6 bis C_{24} -Arylrest, ein C_7 bis C_{40} -Arylalkylrest, ein C_7 bis C_{40} -Alkylarylrest, ein C_8 bis C_{40} -Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor, Chlor und/oder Brom halogeniert oder teilhalogeniert sein können, $-N(R^{15})_2$, $-P(R^{15})_2$, $-SR^{15}$, $-OR^{15}$, $-Si(R^{15})_3$, $-[N(R^{15})_3]^+$ oder $-[P(R^{15})_3]^+$ bedeutet mit R^{15} in der Bedeutung
- 25 von R^4 ,

- 30 R^{16} trotz gleicher Indizierung gleich oder verschieden sein können und die Bedeutung von R^{14} oder Wasserstoff haben und jeweils benachbarte Reste R^{16} auch cyclisch verbunden sein können, oder einer oder mehrere der Reste R^{16} bilden mit den Resten R^6 oder R^4 und/oder R^{14} eine cyclische Verknüpfung, mit der Maßgabe, daß R^{14} auch Wasserstoff sein kann, wenn mindestens einer der Reste R^{16} von Wasserstoff verschieden ist,

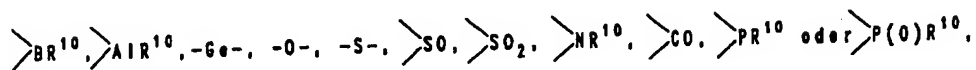
- 35 R^9 eine Verbrückung

40

45



25



wobei

30

R^{10} , R^{11} auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -heteroatomhaltige Kohlenwasserstoffgruppe, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe,

35

$-\text{N}(\text{R}^{17})_2$, $-\text{P}(\text{R}^{17})_2$, $-\text{SR}^{17}$, $-\text{OR}^{17}$, $-\text{Si}(\text{R}^{17})_3$, $-\text{[N}(\text{R}^{17})_3]^+$ oder $-\text{[P}(\text{R}^{17})_3]^+$ bedeuten mit R^{17} in der Bedeutung von R^4 , oder R^{10} und R^{11} bilden jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe,

x

bedeutet eine ganze Zahl von 0 bis 18,

40 M^2

bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn, und

 R^9

auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen kann,

 R^a

bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, die auch mit Resten in der Bedeutung von R^3 substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom

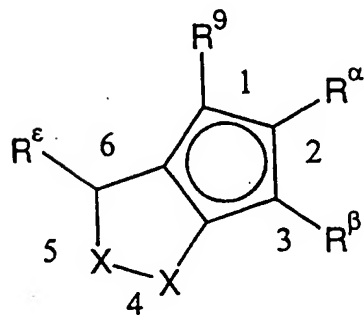
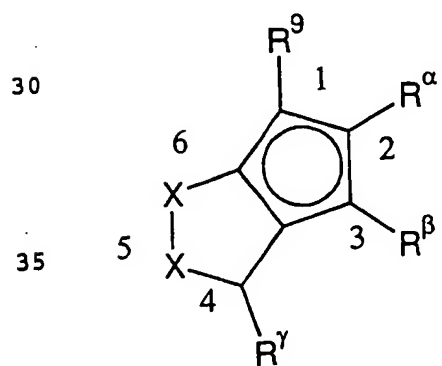
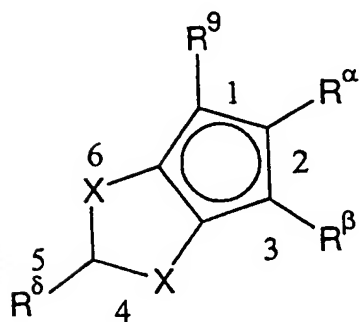
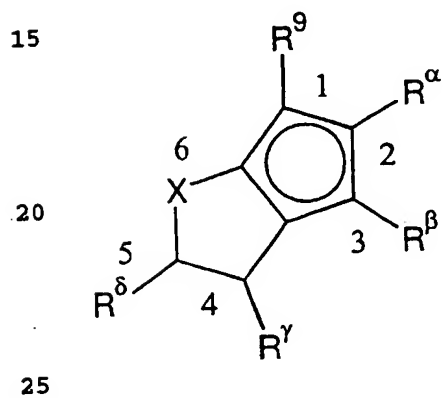
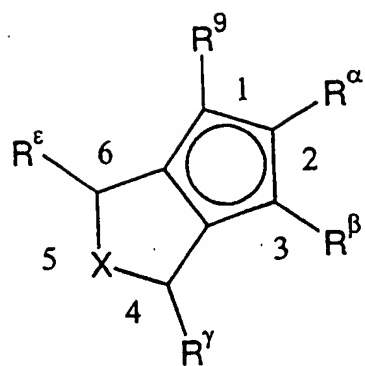
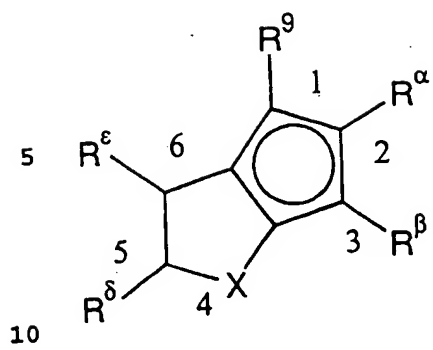
45

aus den Gruppen 13, 14, 15 oder 16 des Periodensystems der Elemente enthält.

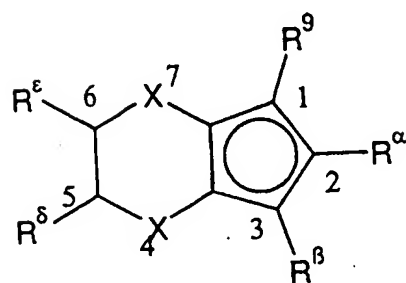
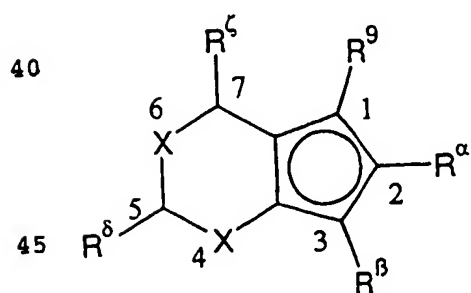
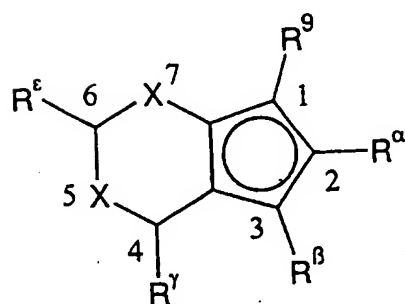
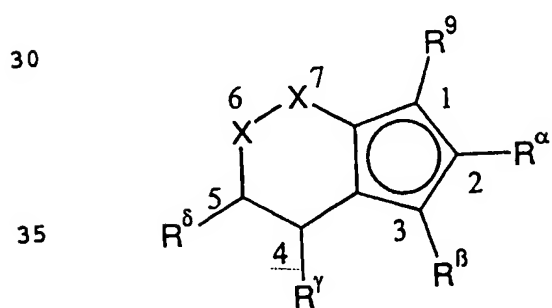
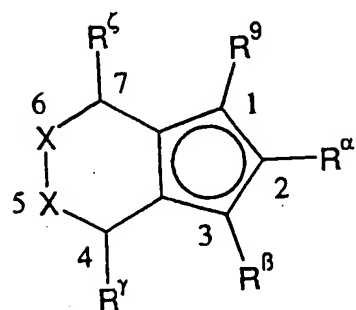
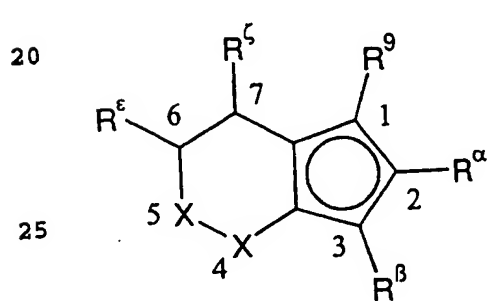
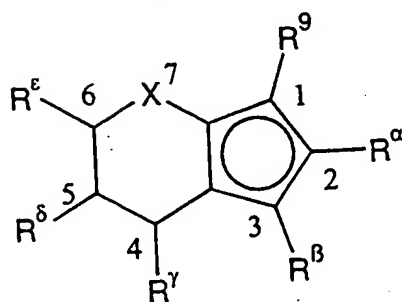
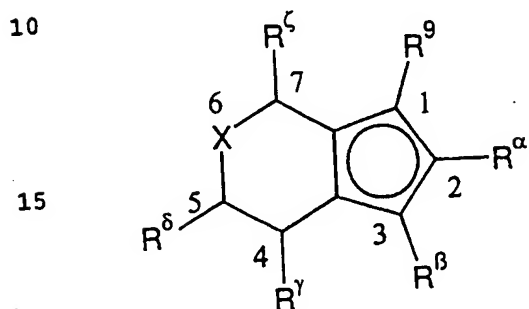
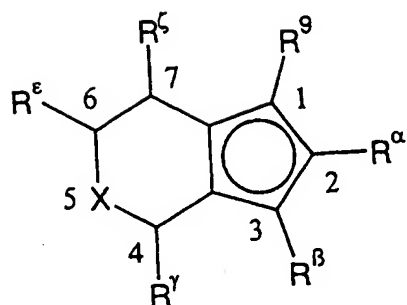
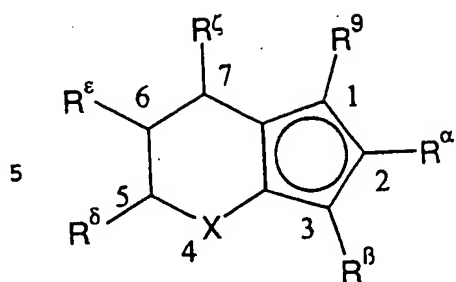
2. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei R^3 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 , R^3' , R^4' beschriebene Kohlenwasserstoffgruppe eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe ist.
3. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die bei R^{10} , R^{11} beschriebene kohlenstoffhaltige Gruppe eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkyl-, eine C_1 - C_{10} -Alkoxy-, eine C_6 - C_{14} -Aryl-, eine C_6 - C_{10} -Fluoraryl-, eine C_6 - C_{10} -Aryloxy-, eine C_2 - C_{10} -Alkenyl-, eine C_7 - C_{40} -Arylalkyl-, eine C_7 - C_{40} -Alkylaryl- oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe ist.
4. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die heteroatomhaltigen Kohlenwasserstoffgruppen mindestens ein Element der Gruppen 13 bis 16 des Periodensystems der Elemente enthalten.
5. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
 - M^1 Zirkonium, Hafnium oder Titan ist,
 - R^1 , R^2 gleich sind und für Methyl, Dimethylamid, Dibenzyl oder Chlor stehen,
 - R^3 , R^3' gleich oder verschieden sind und eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten,
 - R^9 $R^{10}R^{11}Si=$, $R^{10}R^{11}Ge=$, $R^{10}R^{11}C=$ oder $-(R^{10}R^{11}C-CR^{10}R^{11})-$ bedeutet, wobei R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl bedeuten,
 - R^5 eine C_6 bis C_{20} -Arylgruppe bedeutet, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R^{14} trägt, und
 - R^{14} ein C_1 bis C_{10} -Alkylrest, ein C_2 bis C_{10} -Alkenylrest, ein C_6 bis C_{18} -Arylrest, ein C_7 bis C_{20} -Arylalkylrest, ein C_7 bis C_{20} -Alkylarylrest, ein C_8 bis C_{20} -Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor und/oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, $-NR_2^{15}$, $-P(R^{15})_2$, $-SR^{15}$, $-Si(R^{15})_3$, $-[N(R^{15})_3]^+$ oder $-[P(R^{15})_3]^+$ bedeuten, mit R^{15} in der Bedeutung von R^4 ,

- R^{16} gleich oder verschieden sind und Fluor, Chlor, Wasserstoff, einen C_1 bis C_{10} -Alkylrest, der auch mit Fluor und/oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein kann, einen C_6 bis C_{18} -Arylrest oder einen C_2 bis C_{10} -Alkenylrest bedeuten, oder
 5 benachbarte Reste R^{16} cyclisch verbunden sind,
 R^a bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die auch mit Resten in der Bedeutung von R^3 substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe B, Al, Si, Sn, N, P, O oder S enthält.
 10
6. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 M^1 Zirkonium ist,
 R^1, R^2 gleich sind und für Methyl oder Chlor stehen,
 R^9 $R^{10}R^{11}Si=$, $R^{10}R^{11}C=$ oder $-(R^{10}R^{11}C-CR^{10}R^{11})-$ ist, worin R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl, Methyl oder Ethyl bedeuten, die Reste, R^4, R^6, R^7
 20 und R^8 sowie R^4 , Wasserstoff sind,
 R^5 eine C_6 bis C_{20} -Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenyl-Gruppe bedeuten, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R^{14} trägt, wobei R^{14} ein SiR_3^{15} -Rest, mit R^{15} in der Bedeutung von R^4 , oder ein linearer C_1 bis
 25 C_{10} -Alkylrest, ein verzweigter C_3 bis C_{10} -Alkylrest, ein C_2 bis C_{10} -Alkenylrest oder ein verzweigter C_7 bis C_{20} -Alkylarylrest ist, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor und/oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können,
 30 R^a eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, die auch mit Resten in der Bedeutung von R^3 substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, P, O
 35 oder S enthält.
7. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R^a zusammen mit dem Cyclopentadienyl-Grundkörper, an den es gebunden ist, folgende Molekül-
 40 fragmente bildet

50



45



WO 00/44799

52

wobei die Heteroatomfunktionen X gleich oder verschieden sind und die Bedeutung NR^{λ} , PR^{λ} , N, O oder S haben, die Reste R^{δ} , R^{ϵ} , R^{ζ} und R^{λ} Wasserstoff sind oder die Bedeutung von R^3 haben, die Reste R^{α} die Bedeutung von $R^{3'}$ und die Reste R^{β} die Bedeutung von $R^{4'}$ haben.

8. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 7, worin

- $M^1R^1R^2$: $ZrCl_2$, $Zr(CH_3)_2$,
 10 R^3 , $R^{3'}$: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl, s-Butyl,
 R^4 , R^8 , $R^{4'}$: Wasserstoff
 R^6 , R^7 : Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl,
 R^5 : p-methyl-phenyl, p-ethyl-phenyl, p-n-propyl-phenyl, p-Isopropyl-phenyl,
 15 p-n-Butyl-phenyl, p-tert.-Butyl-phenyl, p-s-butyl-phenyl, p-Pentyl-phenyl,
 p-Hexyl-phenyl, p-Cyclohexyl-phenyl, p-Trimethylsilyl-phenyl, p-Adamantyl-phenyl, p-(F_3C) $_3$ C-phenyl,
 20 R^9 : Dimethylsilandiyl, Phenyl(methyl)silandiyl, Diphenylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden,
 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethylen, Phenyl(methyl)methyliden, Diphenylmethylen,
 25 R^a : 2-Alkyl-4-azapentalene, 2-Alkyl-5-azapentalene, 2-Alkyl-6-azapentalene,
 2-Alkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-5-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-6-azapentalene, 2,5-Dialkyl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-6-azapentalene,
 30 2,5-Dialkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-N-aryl-6-azapentalene, 2-Alkyl-4-phosphapentalene, 2-Alkyl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-6-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-4-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-4-phosphapentalene,
 35 2,5-Dialkyl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-4-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-4-thiapentalene, 2-Alkyl-5-thiapentalene, 2-Alkyl-6-thiapentalene, 2,5-Dialkyl-4-thiapentalene, 2,5-Dialkyl-6-thiapentalene, 2-Alkyl-4-oxapentalene, 2-Alkyl-5-oxapentalene, 2-Alkyl-6-oxapentalene, 2,5-Dialkyl-4-oxapentalene oder 2,5-Dialkyl-6-oxapentalene, bedeuten.

45

9. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 8, in der Bedeutung von

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 len)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butyl-
10 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butyl-
20 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapenta-
30 len) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
35 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
45 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
30 (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
35 4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
40 4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
45 (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 nyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 len) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 nyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapentalen) (2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-n-butyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Ethyliden (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen) (2-n-propyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylgermyldiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 5 Methylethyliden (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2,6-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(6'-tert-butyl-naphthyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-phosphapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 20 Methylphenylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methyliden (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 25 Dimethylmethyliden (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 30 (4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

und die entsprechenden in 2- und / oder in 2,5-Position mit Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl und s-Butyl substituierten Homologen der vorstehend genannten Verbindungen.

35

10. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Polyolefinen.
11. Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, mindestens einen Cokatalysator, mindestens einen Träger.
12. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 11, zusätzlich enthaltend mindestens eine weitere Additivkomponente.

45

13. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12.
- 5 14. Verwendung des Katalysatorsystems gemäß Anspruch 11 oder 12 in der Herstellung von Polyolefinen.
- 10 15. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 11 oder 12.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/00471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F10/06 C08F4/642 C07F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EWEN, JOHN A. ET AL: "Polymerization Catalysts with Cyclopentadienyl Ligands Ring-Fused to Pyrrole and Thiophene Heterocycles" J. AM. CHEM. SOC. (1998), 120(41), 10786-10787, XP000907012 figure 2; example 5; table 1 -----	1-15
A	WO 98 22486 A (MONTELL TECHNOLOGY CO. B. V., NETH.; EWEN, JOHN A.; ELDER, MICHAEL J.;) 28 May 1998 (1998-05-28) cited in the application examples 15,16 -----	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2000

Date of mailing of the international search report

13 06. 2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Parry, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 00/00471

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 2. Claims Nos. 1-7, 10-15 (partially)
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See supplemental sheet ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐
☐

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

Continuation of box I.2

Claims Nos. 1-7, 10-15 (partially)

Present patent claims 1-7, 10-15 relate to a disproportionately large number of possible compounds and methods of which only a small portion are supported in the description according to the terms of Article 6 PCT and can be considered disclosed according to the terms of Article 5 PCT. In the present case, the patent claims lack the appropriate support and the patent application lacks the required disclosure to such an extent that a meaningful search encompassing the entire scope of protection sought seems impossible. For this reason, the search was restricted to parts of the claims that seemed to be supported and disclosed according to the above mentioned terms, i.e. those parts relating to the compounds found in patent claims 8 and 9.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). EPO policy, when acting as an International Preliminary Examining Authority, is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case, irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report (Article 19 PCT) or during any Chapter II procedure whereby the applicant provides new claims.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 00/00471

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9822486 A	28-05-1998	AU 5321698 A CN 1244201 A EP 0938491 A NO 992352 A PL 333462 A	10-06-1998 09-02-2000 01-09-1999 08-07-1999 20-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/00471

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F10/06 C08F4/642 C07F17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EWEN, JOHN A. ET AL: "Polymerization Catalysts with Cyclopentadienyl Ligands Ring-Fused to Pyrrole and Thiophene Heterocycles" J. AM. CHEM. SOC. (1998), 120(41), 10786-10787, XP000907012 Abbildung 2; Beispiel 5; Tabelle 1	1-15
A	WO 98 22486 A (MONTELL TECHNOLOGY CO. B. V., NETH.; EWEN, JOHN A.; ELDER, MICHAEL J.;) 28. Mai 1998 (1998-05-28) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 15,16	1-15

- ☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
- ☒ Siehe Anhang Patentfamilie
- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
 - * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - * "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - * "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - * "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - * "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche
26. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13.06.2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Parry, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☒ Ansprüche Nr. 1-7, 10-15 (teilweise)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen,
daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die _____ Ansprüche Nr. _____
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen enthalten: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/00471

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld 1.2

Ansprüche Nr.: 1-7, 10-15 (teilweise)

Die geltenden Patentansprüche 1-7, 10-15 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen und Verfahren, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und als im Sinne von Art. 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Verbindungen die in Patentansprüche 8 und 9 gefunden werden.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/00471

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9822486 A	28-05-1998	AU 5321698 A	10-06-1998
		CN 1244201 A	09-02-2000
		EP 0938491 A	01-09-1999
		NO 992352 A	08-07-1999
		PL 333462 A	20-12-1999

WO0044799 A1
**ORGANOMETAL COMPOUND, CATALYST SYSTEM CONTAINING SAID ORGANOMETAL
COMPOUND AND ITS USE**

TARGOR GMBH

Inventor(s): SCHOTTEK, Jörg ; KRATZER, Roland ; WINTER, Andreas ; FRAAIJE, Volker ; BREKNER, Michael-
Joachim ; OBERHOFF, Markus

Application No. EP0000471 EP, Filed 20000122, A1 Published 20000803

Abstract: The invention relates to specifically substituted metallocenes and to corresponding highly active supported catalyst systems. According to the invention, said catalyst systems are used for olefin polymerization. The invention also relates to a method for producing said systems and to polymers produced with said supported catalyst systems.

Int'l Class: C08F01006; C08F004642 C07F01700

Priority: DE 199 03 306.4 19990128

Designated States: BR JP US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Patents Cited:

WO9822486 (AD) [0]

Non-Patent Citations:

- EWEN, JOHN A. ET AL: "Polymerization Catalysts with Cyclopentadienyl Ligands Ring-Fused to Pyrrole and Thiophene Heterocycles" J. AM. CHEM. SOC. (1998), 120(41), 10786-10787 , XP000907012

Patents Citing This One (2):

EP1178997B1	20030305 Dow Global Technologies Inc. DI-AND TRI-HETEROATOM SUBSTITUTED INDENYL METAL COMPLEXES
EP1178997A1	20020213 THE DOW CHEMICAL COMPANY DI-AND TRI-HETEROATOM SUBSTITUTED INDENYL METAL COMPLEXES